分 光 装 置

第5講 波長と強度の測定

島 内 み ど り*

(昭和 45 年 9 月 7 日受理)

Spectroscopic Apparatus

(5) Wavelength and Intensity Measurement

Midori SHIMAUCHI

Institute for Optical Research, Tokyo University of Education
(400, 4-chome, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo)

1. ま え が き

この講では分光装置により分光した結果現われたスペクトルの横軸（波長あるいは波数）の目盛、および縦軸（強度）の目盛の決め方、およびこれをもとにした問題のスペクトル線の波長と強度の決め方を扱う。したがって分光装置そのものの話からはややずれると思う。しかしこれらの測定のためには分光装置自体ができるだけ完全に調整されていることが先ず必要である。この点については前講で詳しく述べられているので参照されたい。また分光器に対する光の入れ方、光源の選び方によって精度が支配されるので、その点にはいづらか触れたいと思う。周知のごとく波長、あるいは波数はスペクトル線のエネルギーを示し、強度は物質の濃度、状態分布、遷移確率、発光体の温度、励起機構等に関するもので、発光体の決定、分光分析化学反応の研究、物質の構造解析等を行なうための第一歩として重要である。

本講座第2講分光光度計の中で種々の分光光度計について、その原理から波長および測光精度までよくまとめて詳しく述べられている。そこでこの講ではいわゆる分光器 (Spectrograph) を用いて分光写真をとる場合の波長および強度の測定を中心に述べることにする。分光写真法は最も古くから用いられているものであるが、現在でも波長決定の精度という点では他のどの方法にもまさっており、一度に広範囲のスペクトルを見ることがで

き、かつ光源の安定性を考慮しなくてもよいという特色をもっている。最初の特徴は高分解能分光学に結びつき、次の特徴は新しい光源の性質を調べるのに役立ち、三番目の特徴は多くの光源に適用できるということで、分光写真の用途は広いことを附記しておく。

2. 波 長 標 準

長さの単位の基準として 1885 年にメートル原器が定められ、この長さをもとにカドミウムの赤線の波長が Michelson あるいは Fabry および Perot により干渉法で測定され¹⁾、1907 年に $6438.4696\text{\AA}$ という値が波長の第一標準に定められたのは周知のことである。しかしその後天然の Cd 中には 8 種類の同位元素があり、この赤線は充分鋭い線ではないことがわかった。1960 年 10 月の度量衡会議では Kr^{86} 原子の橙色の線が波長の第一標準として採用され、真空中において、この光の波長を $1,650,763.73$ 含む長さを 1 米と定義した。すなわちこの光の波長は真空中で

$$\lambda_{\text{vac}} = 6057.80210_5\text{\AA}$$

ときめられた。空気に対する Edlén の分散式（後述）を用いると標準大気中での波長は次の値となる。

$$\lambda_{\text{air}} = 6056.12525_3\text{\AA}$$

またこの Kr^{86} 線の波数が放電条件によってどのように変わるかも実験的に調べられている。 P を圧力、 j を電流密度、 T を温度とすると $(0.07 < j < 1.1\text{A}/\text{cm}^2)$,

1) たとえば応用物理学会編、「応用光学 (上)」209 頁以下を参照されたい。

* 東京教育大学光学研究所（東京都新宿区百人町4の400）

$0.005 < P < 0.6 \text{ mmHg}$, $59 < T < 73^\circ \text{K}$) の測定範囲では、上記の波数からのずれは次のように表わされる²⁾。

$$\Delta\nu(\text{cm}^{-1}) = -0.08(Pj/T)^{2/3} - 0.000026T \pm 0.0018$$

第三項の+は陽極が観測者に近い場合、-は陰極が観測者に近い場合に用いられる。

この第一標準波長と直接比較して干渉法で測定され、数カ所の実験室での測定値が Kr^{86} 線とほぼ等しい程度の誤差で一致する値が得られたものが、A級の第二標準線として認められている。これらは主として Kr^{86} , Hg^{198} , および Cd^{114} の線で、Table 1 にその真空中の波長

Table 1. A 級第二標準線の真空中の波長

Kr^{86}	Hg^{198}	Cd^{114}
6458.0721	5792.2685 ₁	6440.248 ₆
6013.8196	5771.1985 ₇	5087.238 ₅
5651.1287	5462.2706 ₅	4801.252 ₂
4503.6163	4359.5625	4679.458 ₃
4464.9417	4047.7145 ₅	
4455.1668	3132.7498 ₅	
4377.3503	2537.2687 ₃	

を示す。さらにこれらの波長をもとにして、測定精度 $0.01 \sim 0.001 \text{ \AA}$ あるいはもう少しよいものがB級第二標準線として認められ、これが普通の分光装置での波長決定に役立っている。1955 年までは空気中における鉄のアーキからの発光線がこの目的に適するものとして、その標準波長を確立する努力が進められ、国際天文連合 (IAU) は $2447 \sim 6678 \text{ \AA}$ にわたる 300 余本の線の標準波長を小数以下三桁まできめた。しかし高分解能分光学の進んだ現在では鉄アーキの線では線幅が広く、かつ外気圧、電極の状況等の影響を受けやすいことが確かめられた。中空陰極放電では発光物質は円筒型の電極内部にあるものに限られるから、電場の影響がなく、線が鋭くなることが知られている。1955 年 Johns Hopkins 大学において Dieke, Crosswhite, Stanley^{3,4)} らは純鉄を陰極とし稀ガスを入れて封じた中空陰極放電管をつくり、 Hg^{198} の主要線の波長をもとに鉄の波長を測定した。稀ガスに He, Ne, Ar, Kr 等を用いて比較し、Ne を入れたものが最も強度が大きく、かつ安定であることを見出した。また中空陰極からの発光線と鉄アーキからの

発光線の波長を干渉法により比べたところ、アーキの波長は必ず中空陰極からの線の波長よりも長く、そのずれは発光線の励起エネルギーの高いものほど大きいことがわかった。すなわちアーキの発光状態では鉄原子内のエネルギーの準位は、低圧中のものに比べ、エネルギーの高いものほど余計に押し下げられていることがわかった。しかもその量は多重度の多いものほど多くなる。その様子を Fig. 1 に示す⁴⁾。

Fig. 1. 鉄原子の準位の高さと押し下げられる量との関係 (文献 4) による)

中空陰極からの発光線は波長の再現性がよく、主な線は干渉法により小数以下四桁まで決定された。その結果は “The Spectrum of Fe between 2250 and 8824 $\text{\AA}$ ” として Johns Hopkins 大学から発表され、Crosswhite の表⁵⁾として使われている。その一部を Table 2 として示す。一列目の λ_{air} は大気中のアーキの波長、 λ_{hc} は中空陰極放電管あるいは真空アーキからの光線の波長、三列目の λ_{vac} は λ_{hc} を Edlén の分散式を用いて真空中の波長に換算したもので、この値は真空分光器の標準として用いられる。四列目は λ_{vac} の逆数で、 λ_{hc} の波数になる。五列目は発光線の遷移を示し、右側が上位項、左側が下位項である。六列目は励起エネルギーで、上位項の高さを cm^{-1} で示している。 I_1 は強度を肉眼で評価したもので、 $\log I_2$ はある実験条件のもとで強度を光電測光し、感度補正を加えたものである。r についているのは自己吸収が 30% 以下のもの、これより大きいのは R についている。

鉄の中空陰極放電管の例として Fig. 2 にオタワの Herzberg の研究室で設計され、使用されているものを示す。管はバイレックスガラスでできているが、窓は石英で、できれば首のところに Graded Seal* を用いて窓を熔着させた方がよい。 $800 \sim 900^\circ \text{C}$ でガス出したあ

5) H. M. Crosswhite: *Johns Hopkins Spectroscopic Rep.*, No. 13, August (1958).

* バイレックスガラスと石英をつなぐためのもので段階的に融点の異なるガラスをつないでである。

2) W.R.C. Rowley: 14. Commission des etatons de longueur d'onde et des tables de spectres (1962).

3) H.M. Crosswhite, G.H. Dieke and C.S. Legagneur: *J. Opt. Soc. Am.*, 45, 270 (1955).

4) R.W. Stanley and G.H. Dieke: *J. Opt. Soc. Am.*, 45, 280 (1955).

Table 2. Crosswhite による鉄の波長表
The spectrum of Fe between 2250 and 8824 Å (H.M. Crosswhite)

λ_{air}	λ_{hc}	λ_{vac}	ν	Desig.	E^1	I_1	$\text{Log } I_2$	$\text{Log } I_3$	$\text{Log } 10^6_e$
2894.5055	5040	5.3525	34538.109	$a^3P_2-v^3P_2$	52916	10	3.71	3.76	3.63 a
95.0362	0348	5.8834	531.777	$a^3F_3-x^3F_3$	47093	8	3.66	3.72	2.77 a
97.6	...	...	501.2	$z^7D_2-g^7D_3$	54414	1	2.25		
99.416	414 h	0.264	479.62	$a^3P_2-8_1$	52858	8	3.34	3.57	3.49 a
2901.3820	3806	2.2308	456.254	$a^3F_3-w^3D^3$	47017	5	3.16	3.45	2.44 a
2901.910	909 h	2.759	34450.	$z^7D_5-g^7D_5$	53801	5	3.54	3.32	3.20 a
05.57	...	...	406.60	$b^3H_5-t^3H_4$	60758	1	2.0		
07.518	518 h	8.370	383.52	$a^5P_2-u^5P_1$	52110	5	3.31	3.16	
				$a^3G_4-u^3H_5$	56383				
08.864	854 h	9.706	367.73	$z^7D_3-g^7D_4$	54125	2	2.95		
09.313	...	...	362.34	$a^3H_5-t^3G_5$	53983	1	2.15		
2910.920	...	...	34343.25	$a^3G_3-u^3F_4$	56593	3	2.46		
12.1589	1575	3.0102	328.750	$a^5D_4-y^5F_3$	34329	20 r	4.08	4.6 R	2.111 h
12.2582	2568	3.1097	327.578	$a^3F_3-u^5D_2$	46889	3	4.08		
14.3055	3041	5.1575	303.464	$a^3F_2-w^3D_1$	47272	3	2.56		
18.023	023 b	8.877	259.75	$b^3H_6-t^3H_6$	60366	10	3.56	3.80	4.35 a

Fig. 2. 鉄の中空陰極管

と Ne を 5 Torr 近く入れて封じる。300mA, 500V D.C. の電源から 100~125mA の電流を供給して用いると、100 時間以上の寿命がある。不純物スペクトル線の影響を除くため、陰極には高純度鉄を用いてある。一般に中空陰極放電のスペクトルはアークのスペクトルより弱いのが欠点とされているが、アークのように発光部分が動くことなく安定しているので、筆者の経験では実際の発光時間はアークの場合と大差ない。とったスペクトル線の中には Ne の線が強くており、その多くは一見して鉄の線より太くて識別され易いので、まず Ne の波長を規準にして分散を推定できる便利な点がある。Ne の波長については IAU が第二標準として採用した値がある^{6,7)}。一方鉄のハロゲン化合物と稀ガスを入れた無極放電 (2450 Mc) の研究もあり⁸⁾、この管はつくるのが簡

単で、中空陰極管より明るいという利点があるが、寿命が短いと background が多いという欠点がある。線の鋭さとか波長は中空陰極とほとんど同じである。

アメリカ National Bureau of Standard の W.F. Meggers は 1957 年に初めて、鉄よりもトリウムのスเปクトルを標準として用いる方がすぐれていることを提唱した。⁹⁰Th²³² は ²⁶Fe⁵⁶ よりはるかに重いのでドップラー効果による線幅の広がりが少ない上、天然の同位元素がなく、しかも Th²³² の核スピンは 0 である。また少なくとも 2700 Å 以上では鉄よりも明るい線が様に密に分布しているという利点がある。Meggers らは沃化トリウム数ミリグラムと He 数 Torr を入れて封じた管を 2450Mc で励起して、Fabry-Perot エタロンにより Hg¹⁹⁸ 標準線と比較しトリウム線の波長を決めた⁹⁾。一方英国の Littlefield ら¹⁰⁾ はシューラー管のように液体窒素で冷却した Th 中空陰極を用いた放電管 (Fig. 3) をつくり、Kr あるいは Ne を約 2 Torr 入れて封じた。これに 600V D.C. 45mA を供給して光源とし、反射エタ

- 6) R. A. Sawyer: Experimental Spectroscopy, p. 218. (Dover Publications, Inc., 1963).
- 7) 藤岡由夫編: 分光学。講談社 (表紙裏)
- 8) R.W. Stanley and W.F. Meggers: J. Res. Nat. Bur. Stand., 58, 41 (1957).
- 9) W.F. Meggers and R.W. Stanley: J. Res. Nat. Bur. Stand., 61, 95 (1958); 69A, 109 (1965).
- 10) T.A. Littlefield and A. Wood: J. Opt. Soc. Am. 55, 1509 (1965).

Fig. 3. トリウム中空陰極管 (冷却型)

ロン干渉計を用いて9050~2566Åにわたる Th I および Th II の線 486 本の波長を決定した。その値は Meggers らのものと $\pm 0.0005 \sim 0.001 \text{ Å}$ の範囲で一致している。すでに 1962 年の IAU はかれらの値を公認したので、やがて Fe に代わり Th がスペクトル用標準として普及するであろう。

これまで主として標準線の進歩を中心に述べてきたが、今もって鉄のアークの波長は一般に標準線としてよく使われるもので中型分光器にはこれで充分である。

1939 年に G.R. Harrison の編集した MIT の波長表¹¹⁾は今も非常に有用なものでスペクトル線の同定に役立っていることは周知であろう。この Table の改訂版が今秋発行されると聞いている。この他東独で発行されたスペクトル表は元素別の表もある点で便利である¹²⁾。東京天文台編の「理科年表」には鉄の標準波長および主な元素のスペクトル波長ものっている。

波長波定の能率をあげるには、常に用いる分光器でとった標準線スペクトルに波長を書きこんだ図表を用意するとよい。「化学便覧」¹³⁾には中型分光器によって撮影した鉄のアークスペクトル図表がある。波長は MIT 波長

11) "MIT Wavelength Tables" (John Wiley and Sons, New York).

12) "Spektraltabellen" (Veb Verlag Technik, Berlin, 1955).

13) 日本化学会編「化学便覧」(新版) 1160頁以下

* 同定: Identification, この原子あるいはイオンのこの波長の線であると判断すること。

表からとり 4754~2313Å にわたる主な線はすべてのっている。

以上主として可視および紫外域の標準波長について述べたが、これらの測定により確定されたエネルギー準位の高さをもとに、Ritz の結合則を利用して赤外、あるいは真空紫外に現われるべき線の波長を計算することができる。この計算値附近の線が実際観測できれば、直接干渉法が適用できにくい範囲での標準波長が求まる。また回折格子分光器を用い、真空紫外域を高次でとれば、低次の可視、紫外の標準線も同じ範囲に現われるので、真空紫外域の波長をきめることができる。このように回折格子の異なる次数の重なりを利用する場合は、回折格子によっては次数が異なると波長がずれて現われるものもあるので、前記の結合則によって確かめられた線を用いて検討する必要がある。

結合則をもとに小数以下 4 桁まで求められた真空紫外の波長が 1962 年の IAU の記録として発表されている¹⁴⁾。波長範囲は AII 1973.4837Å から AII 487.2274Å にわたり、CII, CI, OI, NI の線を含む。その他 CuII の線 1989.8541Å かと 983.9773Å にわたった表も含まれている。真空紫外の波長表として最も信頼性の高いのは Edlén の表として知られ、"Wavelength Measurement in the Vacuum Ultraviolet"¹⁵⁾ の中にある。波長順および元素別の表があり、強度も示してある。Kelly の表として知られる "Vacuum Ultraviolet Emission Lines for all Elements (below 2000Å)"¹⁶⁾ の 1960 年版には 1959 年 1 月までに発表されたすべての原子線の波長を表にし、その出所を示してある。波長の数は多いが (41,000 本) 出所の違うもの相互の調整は全く考えられていない。Moore の An Ultraviolet Multiplet Table¹⁷⁾ は天体物理的な興味から集めたデータを表にしてある。

1μ より長い赤外については AI の線が 16945.21Å まで、Kr⁸⁶ の線が 16789.722Å まで、Hg¹⁹⁸ の線が 15300.154Å まで結合則によって確認されているが、赤外では分子の振動回転の吸収線を用いることが多い。Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infra-red Spectrometers¹⁸⁾ には Xe, Ne, Kr, Ar, Hg の原子線の

14) Trans. Intern. Astronomical Union, XIA, 97~117 (1962).

15) B. Edlén: Rep. Progr. Phys., 26, 181 (1962).

16) Raymond L. Kelly: Processed by Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information of the U.S. Department of Commerce, N.B.S.

17) C.E. Moore: Nat. Bur. Stand. Circular 488, Sect. 1~5 (1950~1962).

18) International Union of Pure and Applied Chemistry (Butterworth, London, 1961).

標準波長が 4μ 近くまである。さらに 600μ 附近までの標準となる分子の吸収線の波数がスペクトル図表と共にでている。

3. 標準スペクトルの用い方

分光写真器の場合には上記の標準線を含むスペクトル、すなわち比較スペクトルと問題のスペクトルを相互にずれないように並べてとる必要がある。プリズム分光器および非点収差のほとんどない回折格子分光器の場合はハルトマン板とよばれる Fig. 4 のような板をスリットの直前におく。この板を左右に動かせば、乾板には全

Fig. 4. ハルトマン板

- D. ハルトマン板
- S. 分光器のスリット
- G. ハルトマン板をすべらせるための溝

く手を触れずに窓の数と同じ回数だけ露出ができる。これらの窓は縦方向にお互いにわずかな重なり合い、ハルトマン板の横方向の切口は刃のように鋭くなければならない。普通は中央の窓を使って問題のスペクトルを露光する前後に、比較として入れる標準光をそのすぐ上下の窓でとる。非点収差を生ずる型の回折格子分光器では、乾板の直前に上下に動く絞り板があり、比較スペクトルと主なスペクトルをわずかに重ねてとるようにする。この絞り板の切口は刃状でしかも反射しないことが望ましい。またその位置を直接眼で見ることはできないから、分光器の外で動かすねじの目盛で読むか、内部のモーターで動作させ、絞りの位置はメーターで読めるようにしておく。

この比較スペクトルと主スペクトルは相互にずれないということが大切なことであるが、実際は全く同時に露出することができないため、殊に長時間露出を要する場合は分光器に対する温度と圧力の影響に注意しなければならない。分散素子（プリズムあるいは回折格子）に及ぼすこれらの影響は著しく、線スペクトルが太くなる、ずれる、焦点面が変化するなどのことが現われる。これは回折格子の格子定数が変化したり、プリズムの屈折率が変化するためである。殊にプリズムでは温度変化が起これと、熱伝導が悪いため熱平衡に達するのに時間がかかり、屈折率の部分的変化のために解像力は悪くなる。

したがってプリズムはなるべく伝導の良い金属の上におき、分光器の温度変化を防ぐよう外壁を二重の木箱にすると、分散素子の温度を自動的に調節する装置をつける必要がある。なお気圧の変化は空気の屈折率の変化をもたらすので、大型回折格子分光器の場合、真空にしてこの危険を防いでいるものもある¹⁹⁾。波長精度を特に問題とし、露出時間が長くなる場合には、10~30分ごとに比較スペクトルも露出時間を等しく分割して入れるという方法などもある。

このためには主光源と標準波長光源は簡単に交換できるように装置しなければならない。それには小型の鏡を用い、その反射を利用して、主光源と比較用光源とは全く同じ位置におかれた状態になるよう据え付けるのが良い。少なくとも二つの光源からの光は分光器に対し、全く同じ方向から入らなければならない。このような据え付けにはレーザー光線を用いれば正確にできる。一度据え付けた後は鏡をわずかに動かすだけで、二つの光源の入れかえが行なえるよう装置すべきである。近赤外、可視、紫外の領域では集光レンズが使えるから、これを用い、レンズの光軸と分光器の光軸が完全に一致するよう調整した後、レンズを固定しておくといよい。

4. 簡単な波長決定法

中型写真分光器の中には波長目盛を小型ランプで照せばスペクトル乾板上に目盛が露光されるものがある。直視分光器にもこうした目盛が入っているのぞくとスペクトルと共にこの目盛が見える。これらの場合には Hg 灯（たとえば蛍光灯）のスペクトルや Na の D 線のように、波長のわかり易い線を用いて目盛を正しい位置におく。この目盛をもとに波長を求める場合には分散によって異なるが、一般に $1\sim 10\text{\AA}$ 以下を読むことはできない。

次にグラフにより波長を求める方法はよく行なわれるが、これも十分な精度は出ない。周知のごとくスペクトル写真の原板を数倍から十数倍に伸ばしグラフ用紙の一端に貼る。これを横軸とし、縦軸には波長をとり、同定できている線の波長から分散曲線（プリズム分光写真の場合には波長が長くなるにつれて傾斜が大きくなる曲線、回折格子分光写真の場合はほとんど直線）を引く。この曲線が正確に引ければ未知スペクトルの波長が求まるはずである。しかしこの方法では写真をグラフ用紙に貼るところで誤差を生じ易く、しかも案外時間がかかる。むしろ鉄のスペクトルのように線の密な比較スペク

19) A.E. Douglas and J.G. Potter: *Appl. Opt.*, **1**, 727 (1962).

トルを未知スペクトルと同時にとっておけば、乾板をルーペでのぞきながら、標準線のスペクトル図表と比較するだけで、未知スペクトルの波長は上記のグラフ法よりかえって正確に求まる。殊に回折格子分光写真ならば二つの標準線の波長とその間隔がわかれば、1mmに約何Åという値が直ちに求まるので、未知線とある標準線との間隔を物指で測ればその波長は直ちに計算でき、こうして推定した値はグラフで求めたより精確である。プリズム分光写真の場合も狭い範囲内では直線近似ができるから、ルーペのビント面にある目盛などを利用すればかなり正確な波長が求められる。写真を引伸ばし分散曲線にかく手間に比べれば、標準波長を比較スペクトルとしてとる時間と手間は一度装置しておけば問題にならない。

もう一つすすめたい方法はマイクロフォトメータ（あるいはデンストメータ）を利用して、横軸を拡大したチャートにかくことである。普通写真の引伸ばし倍率は高々数十倍であるが、記録計を用いて自動記録させれば数十倍の拡大も可能である、今日のマイクロフォトメータおよび記録計の送り歯車の精度はかなり改良されているので、数十倍に引き伸ばした写真をグラフに貼るよりはるかに良い精度が得られる。比較の標準線が入っていれば、この図もかかせて、未知スペクトルのチャート図と重ねてみれば波長決定ができる。マイクロフォトメータの受光部を二つ用意し、ダブルペンレコードを用いれば、標準線と未知線のスペクトルを同時に記録することができ、相対的なずれを防ぐことができる。また後にマイクロフォトメータの項目で述べる Joyce-Loebl 社が採用している送り機構を用いれば、横軸の再現性がよくなるから、同じチャート上に主スペクトルと比較スペクトルを2回の走査で記録しても両者のずれはほとんどなくなるであろう。

5. コンパレータと測定法

スペクトルの波長を正確に決定するには、先ず原板上

で線の相対位置を正確に読むことが必要である。このため通常 1μ までよみとれる目盛のついたコンパレータと呼ばれる装置がある。これは一種の測定顕微鏡で、乾板をのせる台と顕微鏡とから成り、その視野内にスペクトルを移動させるために、乾板支持台を正確なねじで送る。昔は顕微鏡を動かすものが多かったが、顕微鏡の代わりに光電的読み取り装置をとりつける場合は、台を動かす方が都合よく、最近のはほとんどこの型である。その一例を Fig. 5 に示す。右手のハンドルによりピッチ 1 mm のねじを回転させ、そのナットに固定された乾板支持台が左右に動く。送りねじと共に回転する右手のはずみ車の外側について目盛と、その副尺 1μ でまたは $1/2\mu$ まで読み取れる。最近ではこの読取を自動的に計算機の入力データとしてパンチする十進化機構が送りねじに連動するようになっている。Fig. 5 は Hilger Watt 社 L128 型コンパレータの十進化機構からの信号をトランジスター回路を通して、表示器とパンチ機に結合するようにしたものである。この方式のものの精度は全く送りむじの精度によるが、実際に 1μ の精度を保証できるねじはごく少ない。この精度の試験方法はいろいろあるが（たとえば文献 6）の 234~5 頁を参照されたい）、簡単には鋭い 2 本の縦線と一本の横線をガラス板上にダイヤモンド（ガラス切りでもよい）でしるし、この 2 本の縦線間の距離を横線に沿って測ることを目盛の全域にわたって繰り返せば、実際どの程度の誤差があるかがわかる。今日では 0.1mm 間隔の目盛までかなり信用できるガラスの目盛板が市販されているから、これによってねじ一回転の間の狂いの量も推定できる。

一方このねじによる誤差と全く無関係にした Abbe 型のコンパレータというのがある。Fig. 6 に示すように二つの顕微鏡があり、移動する台には乾板の他に目盛板をのせる。先ず左側の顕微鏡で乾板の位置をきめ、右側で目盛を読む。移動台はなめらかな太い棒の上を手ですべらせ、右手のねじはスペクトルの読み取り位置決定

Fig. 5 コンパレータ（ねじ送り型、十進化機構付）

Fig. 6. アップコンパレータ

の際、微動させるための便宜的なものにすぎない。この型のものの精度は目盛とその読取機構にかかっており、Zeiss 社のものはスパイラルマイクロスコープにより最小目盛 1μ 、目測で 0.1μ まで読み取れる。読み取りを自動化するのは困難で目下研究中と聞いているが、現在 Zeiss 社の Abbe 型を用いれば、ねじ型コンパレータの顕微鏡読取式より数倍良い精度が得られるので、ヨーロッパでは広く用いられている。

波長測定にはまず主スペクトルの上下に入れた比較スペクトルが相互にずれていない乾板を選び、比較スペクトルと主スペクトルを同時に顕微鏡の視野に入れ、二つのスペクトルの境界線が常に顕微鏡の中心にくるように乾板を固定する。顕微鏡は測定しようとする全域のスペクトル線が視野内で基準線とパララックスなしに見えるよう調節する。基準線は普通十字 (hair cross) であったが、最近ではスペクトル線をみるに適した形がいろいろ考えられている。Fig. 7 にその例を示すが、a) は Edlén の推奨するもので点線とスペクトル線を重ねるから細い線も点の間から確認できる。b) は直交しない2本の線から成り、線の中心をきめるにはスペクトル線の左右両側の区切られた長さを等しくすればよい。c) は平行な

Fig. 7. 顕微鏡の hair cross

2直線でスペクトル線をこの間にはさむ。基準線にスペクトル線を合わせるときには、ねじは必ず一方向からのみ近づけ、行きすぎてしまった時は一回転以上戻してからやり直すことである。これはねじの backlash による誤差を防ぐ。Edlén によれば一方法に2回測定し、一回目と二回目とではねじ型ならばそのピッチの半分、Abbe 型ならばその目盛の半分だけ乾板と台との相対位置をずらせるとよい。これにより周期的な誤差を減らす。次に乾板の左右を逆にして上記と同様な2回の測定を繰り返せば、スペクトル線の合わせ方における個人的なくせを補正できる。

しかしこの合わせ方の精度を画期的に高め、客観的にしたのは 1951 年に発表された Tomkins-Fred の方法²⁰⁾である。これは顕微鏡でのぞく代わりにスペクトル像を光電的に捕え、線の形をオシロスコープ上に描かせる。ブラウン管の中央の縦軸を対称軸とし、その左右にスペクトル線の図形が互いに鏡像となって現われ、この二つの像の山を一致させた時の目盛をよむ。スペクトル線が完全に対称であれば、二つの像曲線が全く一致するところがある。Fig. 8 は文献 20) からとったもので A, B は鋭い線および太い線を完全に一致する点より 2μ ずらした位置の図形である。C は非対称な線を測定するとき、極大値の $1/2$ になるところを一致させた状態である。D は超微細構造が部分的に分解したスペクトル図形で、この状態で測定すれ

Fig. 8. Tomkins-Fred 装置におけるオシロスコープ図形

A, B: 二つの像が一致する点より 2μ ずらしたところ。C: 非対称な線を測定するとき、極大値の $1/2$ を一致させた。

20) F.S. Tomkins and M. Fred: *J. Opt. Soc. Am.*, 41, 641 (1951).

Fig. 9. Tomkins-Fred 装置の光学系

ば二つの曲線が交叉したところが測定される点になる。Fig. 9 にこの装置の光学系を示す。光源ランプのフィルメントの像をレンズL-1により顕微鏡の対物レンズL-3に結ばせ、乾板上で直径1cm ぐらいの面積を照す。20倍ぐらいに拡大したスペクトル線の像をL-4でスリット上に結ばせるが、一部は半透明鏡によりすり硝子板上に結像させ、板上にはスリットに対応する位置に基準線を引いておく。重要なのはスリットの手前においた正八角形のガラスプリズムで、この回転によりスペクトル像がスリット上を周期的に走る。これと同じ周期でオシログラフの横軸を左右交互に走らせ、受光器の出力を垂直軸にかければ、乾板上の距離対強度を示す曲線が2本、ブラウン管上に左右対称に現われる。Fig. 10 はプリズム、スリット、受光部を入れた箱を前面からみた図である。このスリットの前にも一種のハルトマン板があり、二つの窓で主スペクトルと比較スペクトルを分け、別々に測定する。この測定で大切なことはスリットの方向とスペクトル線の像の方向をぴたりと一致させ、ハル

Fig. 10. 受光部正面図

トマン板のどちらの窓で測定しても全くずれを生じないように調整することである。このためスリットと受光管を入れた箱は一体となって回転できるようにしてある。今日米国ではこの型のコンパレータが市販されており、米国、カナダの研究所、大学ではこれが普及している。顕微鏡読み取り方式に比べて精度が数倍良くなり、個人差は減り、測定の疲労も少なく、時間も短くてすむ。かつ強度も目測より正確に求まる。こういう点でこの装置は画期的なものであるが、ブラウン管上に二つの曲線が入り乱れるので、スペクトル線の込んだ領域では複雑になる。またプリズムを用いているので光の方向により光路差が生じ、スリット中央にくる光のみしか完全に集光させることができない。こうした欠点を除くため鏡を用いた新方法が考えられ²¹⁾、目下ストックホルム大学で試作中である。

完全に自動化されたコンパレータの最初は1938年 G.R. Harrison が MIT において完成したものである²²⁾、²³⁾これはデンスリトメータを兼ねており、移動台をモーターで送り、黒度の山が通ったときストロボフラッシュがつき、目盛の読みと波長が記入される。当時の技術の粋を集めて非常に高価なものであった。MIT 波長表をつくるのに役立ったものであるが、非対称な線に対してはうまくなく現在は働いていない。最近では米国ロスアラモス科学研究所で電算機と結合した自動化コンパレータがつくられ、改良続行中のようにである²⁴⁾。

6. 波長の計算

コンパレータの測定値(S)から波長(λ)を計算しなければならない。プリズム分光器を用いた時は通常次の Hartmann の分散式が使われる。

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{C}{S_0 - S} \quad (5.1)$$

まず三定数 λ_0 , S_0 , C を求めるには3本の精度のよい確実な標準線を選び、 S_i , λ_i ($i=1, 2, 3$) を(5.1)式に入れ三元連立方程式を解けばよい。この計算にはまず、 λ_0 を、次に C を消去して S_0 の一次式をつくり、 S_0 , C , λ_0 の順に求める。 S_i は5~6桁、 λ_i は6~8桁の有効数字をもつ数なので、計算間違いをしやういから必ず三つの式によって検算する必要がある。幸い今日で

21) Nils Aslund: Diss. (Univ. of Stockholm) Chap. 4.

22) G.R. Harrison: *J. Opt. Soc. Am.*, 25, 169 (1935).

23) G.R. Harrison and J.P. Molnar: *J. Opt. Soc. Am.*, 30, 343 (1940).

24) D.W. Steinhaus, R. Engleman Jr. and W.L. Briscoe: *Appl. Opt.*, 4, 799 (1965).

は電算機の正しいプログラムを一度つくっておけば、誤りない定数は直ちに計算され、各線の S を入力データに入れば、 λ を計算させるのも簡単である。この計算で求めた標準線の波長と、波長表にのっている値を比較すると、測定誤差のほかに系統的な誤差が現われる場合がある。殊に測定範囲が広い場合にそうした誤差は大きく、たとえば Fig. 11 のような補正曲線が描ける。両端

Fig. 11. ハルトマンの分散式に対する補正曲線

の標準線の外側では補正量が急激にふえるから測定すべき線はすべて内側に納まるように標準線を選ぶ必要がある。第三の標準線はなるべくこの範囲の中央に選べば、補正曲線の上下の振幅はほぼ等しくなる。主スペクトル中の未知線の波長は計算値に補正曲線上の対応する波長での補正量を加えて求める。波長範囲が狭く、比較ベクトル線が多数ある場合は、プリズムに対しても多項式近似を行ない最小二乗法により波長を求めてもさしつかえない。

回折格子分光器を用いた場合は周知のごとく分散はほとんど直線的である。殊に垂直入射の場合は回折角 (β) も小さい (第1講参照) から測定値 S の一次近似式が使える。しかし斜入射の場合は β が非常に大きいので、Fig. 11 のような補正曲線をつくって最終的な補正を加えなければならないことを考慮し、二次式で近似するのが良いとされている。またその中間の入射角では一般に三次式

$$\lambda = \lambda_0 + as + bs^2 + cs^3 \quad (5.2)$$

で近似するのが良く、4本の標準線から定数 λ_0 , a , b , c を求める。この場合には補正の必要がないから、最近ではもっぱら電算機を用いてすべての標準線の波長と読みを最小二乗法にかけて定数を求めている。この際、もちろん同定を誤った線、測定誤差の多い線はとり除いて計算するようにプログラムするか、あらかじめ直線近似で検討済みのデータだけを入れるかしなければならぬ。求められた λ_0 は波長の大きさで、 a は線分散にほぼ等しく、 b は a の $1/10$ 以下、 $1/1000$ ぐらいの数、

c は b の $1/10$ 以下になるように求めなければならない。特に s に関する四次式で近似した方がよい場合もあるが、高次の項の係数は急速に小さくなるように求めなければならない。やたらに高次には精度の悪い標準線までとり入れることになってかえって逆効果である。また比較線の λ および s のもつ小さな誤差の影響を少なくするため、問題の範囲全域を一つの関数で処理することが望ましい。

7. 波数の換算

真空分光器を用いた場合は波長の逆数がそのまま波数となるが、空気中でのったスペクトルには、波長によって異なる空気の屈折率の補正を考慮しなければならない。すなわち $\lambda_{vac} = n\lambda_{air}$ (n はその波長における屈折率) であるから波数 λ は $1/n\lambda_{air}$ に等しい。

1918年 Meggers ら²⁵⁾ は (2200~9000 Å) における屈折率の実験値に基づいて分散式をつくり、1925年 H. Kayser はこの式を使って計算した “Tabelle der Schwingungszahlen”²⁶⁾ をつくった。また1944年に Meggers はこの表の改訂版を出した²⁷⁾。これには 2000~7000 Å では 0.1 Å 間隔で、7000~1 μ では 1 Å 間隔で波数が示されている。薄い本で略値を知るには便利である。しかし1950年頃 Hg¹⁹⁸ 灯ができ、正確な波長で Meggers らの式を検討したところ、いくらか誤差のあることがわかった。1953年に Edlén は実験結果を再検討して新しい分散式を発表した²⁸⁾。この式によると Kayser の表は 2500 Å では正しい波数を与えるが、2000 Å では +0.08 cm⁻¹, 3500 Å では -0.03 cm⁻¹, 10000 Å では -0.002 cm⁻¹ の補正を必要とする。15°C, 760 mm Hg における乾いた空気の屈折率 (n) を表わす Edlén の式を次に示す。

$$n = 1 + 6432.8 \times 10^{-8} + \frac{2,949,810}{146 \times 10^8 - \sigma^2} + \frac{25,540}{41 \times 10^8 - \sigma^2}$$

ここに σ は真空中の波数であるから、 $1/n\lambda_{air}$ のはずであるが、近似的に $1/\lambda_{air}$ として、空気中の波長から波数を求めても有効数字は8桁までとれる。Edlén の式は本来、6435 Å より短い波長におけるデータをもとにつくられたものであるが、その後 1 μ 以上の赤外でも、さらにマイクロ波領域でも実験誤差の範囲で成り立つことが確かめられた。1960年 Megger らは Edlén の式を用

25) W.F. Meggers and C.G. Peters: *B.S. Sci. Pap.*, 14, 697 (1918).

26) H. Kayser (S. Hirzel, Leipzig, 1925).

27) W.F. Meggers: Edwards Brothers, Inc., Ann Arbor, Mich. (1944).

28) B. Edlén: *J. Opt. Soc. Am.*, 43, 339 (1953).

いた電算機の計算結果を“Table of Wave numbers²⁹⁾ Vol. 1 (2000~7000Å), Vol. 2 (7000~1000μ)”として出版した。これには 2000Å~1μ では 0.01Å間隔で、波数を示してある。

8. 強度測定についてのまえがき

分光測光を行なうには種々の問題、不確定な要素があり、強度測定の精度は波長測定のそれとは比較にならない。光源の分光強度分布を知りたいという要求はしばしば起こることであるが、そのためには分光系（集光系—分光器—検出器）の各要素の感度特性を調べ、それから総合分光感度特性を求めることになる。しかも各要素の感度はある一定波長の光をとり出せば、その強度の函数であるが、この函数は波長によって変化する。(Fig. 20 参照) 各要素について強度依存は直線的であり、波長には依存しない感度をもつものが望ましいが、現実には複雑な依存性を示すものが多い。相対強度の測定だけでも上記のような問題がある。さらに絶対強度を求めるには強度の標準光源が必要であるが、これがまた簡単にはいかない。

9. 種々の強度測定法

スペクトルの強度測定法には原理的に次の四つがある。

1) 放射エネルギーを熱に変え、電気その他の見やすい信号として取り出す方法で、熱電対、ゴレイセルなど赤外に使われることが多い。感度は低いが、直線性がすぐれ、波長依存性も少ない。

2) 光電測光と称され、放射エネルギーを直接電流または電圧に変えるもので、光電池、光電管、光電子増倍管、電子増倍管などを用いる。感度、直線性はすぐれているが、波長依存性がある。

3) 人間の眼による測光で、平均的人間の視感度の分光分布を、最高点での値を 100%として示すと、Fig. 12 のようになる。波長依存が著しく、直線性も悪いが、感度においてすぐれ、殊に同じ強度を判定する能力が良い。

4) 写真乾板による測光で、その黒度で判別する。波長依存性があり、また直線性もよくないが、光エネルギーを時間積分できるので感度がよく、一度に広い波長範囲を観測できるのはこの方法だけである。

以上のうち 1) および 2) は分光光度計あるいは単色計に用いられるのでその項にゆずり、主として 4) について述べる。

29) C.D. Coleman, W.R. Bozman and W.F. Meggers: Nat. Bur. Stand. Monograph, 3 (May, 1960).

Fig. 12. 人間の視感度の分光分布

10. 写真乳剤の測光特性、特性曲線

写真乳剤の光に対する反応は少なくとも次の七要素、光の強度(i)、波長(λ)、露出時間(t)、乳剤の性質、現像の時間、温度、型に左右される。その他制御ににくい細かい条件が多数あるが、測定に当たって変わる必要のない条件はすべて、できるだけ同じように保つようにする。しかしこれらの条件の正確な制御はできないから写真測光は絶対測光には用いられない。

まず波長一定での測光を考える。しかし厳密に同一波長でのみ処理することができない場合もあるので 25Å 以内の範囲にあるものは近似的に同一波長とみなし、同色測光と呼ぶ。

10.1 乳剤の特性を示す量および相反則

乾板の濃度* は次のように定義される。

$$d = \log_{10} O = \log_{10} \frac{1}{T}$$

T は光の透過率で、その逆数、 O 、は不透明度と呼ばれる。すなわち 10%の透過率は不透明度が 10 で、濃度が 1 である。光の強度に対し濃度は Fig. 13 のように変わる。この S 字形の曲線を特性曲線、あるいは発見者 Hurter と Driffield の頭字をとって H-D 曲線という。図の AB 部は露出不足部分、BC 部が正常露出範囲、

* 濃度のことをよく黒度というが、その本来の定義は 14. に述べるように濃度とは異なっていた。

Fig. 13 写真乳剤の特性曲線

CD 部は露出過度の状態、D をこえるとまた黒度が減り、いわゆる反転が超った状態となる。Fig. 13 の横軸に強度の代わりに露光時間 t の対数をとっても定性的には同じ曲線になるので、普通は露光量 $E = It$ の対数を取り、この時は I でも t でも便利な方を変化させればよい。この I と t を近似的に交換しようということは相反則と呼ばれ、式で表わせば濃度 $d = f(It)$ である。しかし光の強さが非常に大きい、または非常に小さい場合には光の効率が悪く、この法則からはずれる。これが相反則不軌と呼ばれる。K. Schwartzschild によれば、弱い光の時は $d = f(It^p)$ で、 P は写真材料、現像等によって定まる定数で $0.7 \sim 0.95$ をとる。

Fig. 14 に示すように特性曲線の直線部の延長が横軸となす角を θ 、交わる点を i とする。 i はかぶりを、 $\gamma = \tan \theta$ は写真のコントラストを示し、いわゆる中間調では、 $\theta = 45^\circ$ 、すなわち $\gamma = 1$ 、硬調では $\gamma = 6 \sim 7$ 、軟調では $\gamma = 0.6$ ぐらいである。分光測光に最も適しているのは中間調である。一方乳剤の感光速度とは、識別するある一定濃度の像をつくるに要する最小の光量で表わされると考えてよい。Fig. 15 に高速、中速、低速乳剤

Fig. 14. 写真乳剤のコントラスト，ガンマおよびかぶり

Fig. 15. 乳剤の感光速度と特性曲線

の特性曲線を示す。通常低速のが高コントラスト，高速は低コントラストである。また許容度の定義は H-D 曲線の直線部の最上端における強度と最下端における強度の比である。したがって低コントラストのもの程許容度は大きい。

10.2 ひろがり，ハレーション，Eberhard 効果

写真法のもつ欠点として露光過度のとき現われ易い線の広がり、およびハレーションがある。広がりとは光が乳剤内部に入りこんで粒子により散乱され、本来露光されないはずのところまで露光されることにある。この効果は波長の長い方が著しい。またハレーションはフィルムよりも厚いガラス乾板の場合に著しく現われ、乾板の裏にハレーション防止膜を塗って、通過してきた光が元に戻るのを減らしている。Eberhard 効果とは Fig. 16 に示すように真のスペクトルは B の形をしているのに、現像の過程で A のような形に歪む効果である。それは銀粒子の沈積が進行している濃度のこの部分から、現像液と臭素イオンが周囲に向かって移動するため、その部分は現像がおくれて黒さが減り、周囲の濃度の薄い部分の方がかえって現像が進むために現われる。これを防ぐには乳剤に絶えず新しい現像液が接するよう工夫しなければならない。現像パットを動かすだけでは完全に防げないも

Fig. 16. Eberhard 効果

A: 強い線の測定濃度 B: Eberhard 効果のないときの真の濃度

のであるから、この効果の影響を避けるには測定しようとする濃度になるべく近い比較濃度を選ばなければならない。また線スペクトルの測定に対し連続光を標準とすることはよくない。Eberhard 効果の影響を減らすには形、大きさ、特性の同じ線を用いて乾板の補正をすることが望ましい。一番良いのは後で述べるように測定線自身を補正に用い、単一露光法を用いることである。(後述)

また乾板の表面は乳剤の厚さ、感度が全く一様ではないから、補正用の露光と未知線の露光とはできるだけ近いところで行なうのが望ましい。殊に乾板の端から1cm以内は測光用には使えない。測光のための時間は1~5分が最も適当で、シャッターは時計と連動させる。また乾板の一様性をよくするため、現像は速くしないよう、完全な黒化により $\gamma=1$ に近づくようにする。温度は厳密に制御し、全面一定にしなければならない。

11. 分光器の選択と分光器の効率

測光用の分光器は先ず一枚の乾板に何回も露光ができるようになっていることが必要である。次に散乱光の少ないことが望ましい。したがってリトロ型のようにプリズム内を光が往復するのは好ましくない。また分散が大きければ線スペクトルに比べて background の連続光を弱め、広いスリット幅が使えるから、他の条件の許す限り分散の大きいものが良い。この点では凹面回折格子分光器はプリズム分光器よりも条件にかなう。しかし広い波長域にわたるいわゆる異色測光では分光器の効率の波長による変化が、格子の方が複雑である。次数の重なり、および回折格子が入射光のSおよびP成分に対して異なる効果を示すことも考慮しなければならない³⁰⁾。ここで分光器の効率とは観測されるスペクトル線の強度 $I(\lambda)$ とスリット上における波長の光の強度 $I_0(\lambda)$ との比、 $k(\lambda)=I(\lambda)/I_0(\lambda)$ を意味し、装置函数にあたる。 $k(\lambda)$ は格子の特性(格子定数、溝の形、表面の物質等)による許りでなく、表面の状況、配置法、入射角、回折角、スペクトルの次数によって異なる。たとえば白色連続光を入射させても格子分光器で観測すると、明バンド、暗バンドの現われることがある。これは Wood の異常として知られ、回折光の方向が格子表面に平行になる附近で起こる異常である³¹⁾。

プリズム分光器の場合の効率はプリズムおよびレンズの透過率、鏡の反射率などによって決まるから、材質の透過率、反射率から予測できる。それらの異常のある範

囲を避けて異色測光を行なえばよい。分光器の効率の測定には、単色計からとり出した単色光を問題の分光器の入射スリットに入れ、そこにおける強度と分光器の焦点面における同波長の光の強度とを光電的に測定して比を求める。用いる二つの光電測光装置は同じ特性をもち、かつ両方の測定は検出器の直線部分にあることを確認しておく。典型的な水晶プリズム分光器について波長による透過率の変化を示すと Table. 3 のようになる。

Table 3. 水晶分光器の透過率(測定値)

波 長	透 過 率 (%)
2000 Å	14
3000 Å	26
4000 Å	34
5000 Å	38
6000 Å	41

12. 同 色 測 光

分光系および写真の感光特性が波長によらないとみられる狭い波長域を扱う。問題は強度補正用のマークの入れ方にある。これには大きく分けて単一露光法と多重露光法がある。前者は一つの光束を種々の強度に分ける装置を通して同時に露光する方法で、光源の安定性は必要でない。後者は数回の露光を繰り返す方法で、その間の光源の安定が必要である。単一露光法には測定する光自身を補正用標準にする場合と補助的な光源(安定性不要)を必要とする場合がある。前者の方が Eberhard 効果による誤差を減らし、最も正確な測定ができるので、この方法を説明する。光の強度を変化させるには回転セクター、灰色くさびがあるが、相反則が成り立つ範囲では回転セクターを用いるのが最も便利である。このセクターには Fig. 17 に示すように(a)階段状と(b)くさび型とがある。アルミ板を図のように切り、中心に関して重みの平衡をとっておく、中心をモーターの心棒にとりつけ、少なくとも毎分 1500 回以上の速度で回す。この速度は

Fig. 17. 減光用セクター

(a) 階段状(対数的) (b) くさび型(対数的)

30) T. Namioka and M. Seya: *Science of Light*, 15, 1 (1966) を参照されたい。

31) 応用物理 38, 264 (1970), 解説“回折格子の Wood 異常”藤原史郎著を参照されたい。

Fig. 18. 強度の階段スペクトル (水素および重水素の Balmer 系列)

断続的露光が乳剤に及ぼす影響をとり除くために必要である。(a)のセクターを用い対数的に変化する露光の量をスリットの縦方向に記録させたのが、Fig. 18 である。円筒レンズなどを用いてあらかじめスリットの縦方向を一様に照らし、セクターの回転中心は正確にスリットの延長上になければならない。位置はスリットの直前でもよいが、Fig. 19 の W の位置におく方がよい。 W

Fig. 19. 段階的光度差のある像をスリット上につくするための光学系

は一般の段階的減光器を意味し、 L_1 によって W を一様に照らし、 L_2 によって W の像をスリット上に結ばせている。相反則不軌および断続的露光による誤差をなくすには、減光器として灰色楔などを用いると良いが、広い波長域で一様な減光をする物質は存在しない。この他スリット幅自身を階段状に変化させたり、対数的に連続変化させる場合もある。これらの場合、分光器は非点収差がなくスリット上の点は乾板上に点像を結ぶことが必要である。すなわち普通のプリズム分光器、あるいは直入射型および Wadsworth 型回折格子分光器に限られる。Paschen-Runge 型とか Eagle 型の回折格子分光器の場合には乾板の直前に W をおかなければならない。したがって實際上 Zeeman 効果とか Stark 効果の研究のような狭い波長域の場合に限られる。あるいは乾板直前の絞り板を動かして数回露光する多重露光法を用いることしかできない。

多重露光法の中で有用なのは、逆自乗法則に基づいて光の強度を変える場合で、これは他の方法の精度を調べるのに役立つ。両面をあらくすった石英板のようなつやけし板を、光源の大きさに比べて充分遠い (20 倍ぐら

い) 距離光源から離して置けば、つやけし板における光の強度はこの距離の自乗に逆比例する。この測光は長い光学台を必要とし、迷光や周囲の反射を防がなければならない。光源の励起法によって強度を落としたり、偏光装置を用いる方法は、他の測光法では用いられるが、写真測光にはあまり適切ではない。また別の分光器で補正用の露光をするのは迷光、散乱光、Eberhard 効果などが異なるから好ましくない。

13. 異色測光・強度の標準光源

実用上必要な測光の多くは感度特性の波長依存を考慮しなければならない。Fig. 20 は標準の写真乳剤の感度が三次元空間で表わされることを示す。異色測光ではまず

Fig. 20 写真濃度と波長および光の強度の対数との関係

各波長における H-D 曲線をつくり、それらをつくるのに用いた光源の相対強度を求めることである。それには問題の波長範囲における強度分布のわかつた光源からの光で同じ乾板に露出する必要がある、これを標準化という。これにより先に求めた H-D 曲線の $\log I$ 軸上の位置を相対的にきめることができる。この際あらかじめ集光系および分光器の効率の波長特性を調べておく必要がある。殊に H-D 曲線を求めるのに灰色くさびを用いた場合はその透過率の波長特性を知らなければならない。

標準光源には種々の型があるが、原理的に最も簡単なものは黒体放射で、赤外、可視、近紫外に適用される。そのエネルギー分布は絶対温度 (T) によって決まり、プランクの放射則によれば、波長 λ の放射の強さ J_λ は

$$J_\lambda d\lambda = \frac{Ac_1\lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1} d\lambda \quad (12.1)$$

で表わされる。ここに J_λ は (watt/sterad./cm wavelength), A は黒体の放射面積, $d\lambda$ はスペクトルバンド幅 (cm 単位), $C_1 = 1.1909 \times 10^{-12}$ watt cm²/sterad., $C_2 = 1.4380$ cm²K. e は自然対数の底 (2.718) を表わす。この式はやや複雑であるから、代わりに次の Wien の式

$$J_{\lambda} d\lambda = AC_1 \lambda^{-5} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T}\right) d\lambda \quad (12.2)$$

を用いても実験誤差の範囲で一致する。(12.2)の定数および記号は(12.1)のそれと全く同じである。

完全な黒体放射装置はできないがこれに近いとされている一例を Fig. 21 に示す。不透明金属管を電氣的に熱した空洞をつくり、測面の充分小さい穴 D から観測する

Fig. 21. 黒体放射体 熱した不透明金属管空洞の小穴Dから観測する

る。この他金点 (1063.0°C) あるいは銀点 (960.8°C) に適当な黒体として考えられたもっと複雑な形の空洞もある³²⁾。また 2400°K まで使えるグラファイト製の空洞をつくり、波長域 (0.25~2.6μ) の放射強度の較正標準としたものもある³³⁾。これらの理想的黒体に近いと思われる装置は大型の真空容器に入れ、10kW 近い電力を加えなければならないなど、非常に扱いにくい。普通はタングステンリボン電球を黒体放射で較正したものを用いる。透過率 τ のガラス壁で囲まれたタングステンリボンからの分光放射輝度は

$$I(\lambda, \tau) = \tau \cdot \epsilon(\lambda, T) \cdot B(\lambda T) \text{ watt/sterad/cm}^2 \quad (12.3)$$

で与えられる。ここで $B(\lambda, T)$ は黒体放射輝度で(12.1)あるいは(12.2)式の J_{λ}/A ($A: 1\text{cm}^2$) にあたり、真の温度(T)が求まれば、これらの式から計算できる。しかし便利のため、この計算値を温度と波長の函数として表にしたものもある³⁴⁾。 $\epsilon(\lambda, T)$ はタングステンリボンの放射率といわれるもので、真温度 T におけるタングステンリボンからの放射エネルギー強度と黒体からのそれとの比で、各波長毎に両者からのエネルギー強度を直接実験で比較すれば求まる。実際にはタングステンリボンの形状、純度、散乱の影響など複雑な要素が入るので正確な値は求めにくい。温度と波長に関しての表がいく度か発表されたが、最近のものとして文献 35) をあげておく。温度は 1600°K から 2400°K の間、波長域 (300~800) mμ でタングステンの放射率は 0.48~0.41 という値を示している。

電球のリボンの輝度温度 (S) から真温度 T を求める

32) C. Tingwaldt und H. Kunz: *Optik*, 15, 333 (1958).

33) Ralph Stair, R.G. Johnston and E.W. Halbach: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 64A, 291 (1960).

34) M. Pivovonsky and M.R. Nagel: *Tables of Blackbody Radiation Function* (The Macmillan Co., New York, 1961).

35) R.D. Larabee: *J. Opt. Soc. Am.*, 49, 619 (1959).

には次の関係式を用いる。

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{S} = \frac{\lambda_0}{C_2} \ln \{ \tau_0 \cdot \epsilon(\lambda_0 T) \}$$

$$C_2 = \frac{hc}{k} = 1.4380 \text{ cm} \cdot ^\circ\text{K} \quad (12.4)$$

これは Wien の式から導かれたもので、 λ_0 は輝度温度を測定するのに用いた波長 (JIS 規格³⁶⁾では 650 mμ), τ_0 はこの波長における透過率である。 $\tau_0 = 0.92$ としたときの S と T との関係、および色温度と T との関係を計算して見やすく示したものがある³⁷⁾。

これら真温度 T の推定、およびタングステンリボンの放射率などによる不確定さと無関係になる方法でタングステン電球を較正したのが文献 33) である。これでは前に述べたグラファイト黒体を用い、タングステン電球にある電流を流した時のある波長におけるエネルギー強度を、ある黒体放射と全く等しくすることによって、タングステン灯の各波長の、エネルギーを測定し、エネルギーのスペクトル分布を求めてある。この他実用になる第二標準としてカーボンアークの Positive Crator が調べられているが、標準として役立つ範囲は 0.25~1.8μ である³⁸⁾。しかも波長の短いところでは放射率はやや不安定になる。

第一標準である黒体放射自身波長の短いところでは急激に弱くなるという欠点を持ち、2500Å 以下では標準として役立たない。また連続光源であるため線スペクトルの較正には問題が残る。この状況はタングステン灯についても全く同じである。2500Å 以下に使える適当な標準光源は今のところない。第二標準としては市販の水素ランプからの連続スペクトルが 3000~1650Å で使える可能性がある³⁹⁾。これは回折格子の効率を考慮して水素の連続スペクトルの強度分布を調べた結果による。

14. ミクロフォトメータ

写真測光を定量的に行なうには像の濃度測定が必要である。乾板の小部分を照し、問題の微小部分だけの透過光を光電的に測定する装置をミクロフォトメータ、あるいはデンシトメータと呼ぶ。 I_0 は乾板に入射する一定強度の光の強さ、 I は問題の微小部分を通過した光の強さ、とすると、写真の濃度(d)は $d = \log_{10} I_0/I$ で表わされる。この値の決定には、す通し硝子のよみ R , 光を

36) JIS Z 8706, 光高温計による温度測定法

37) G.A.W. Rutgers and J.C. DeVos: *Physica*, XX, 715~720 (1954).

38) Von J. Euler: *Ann. d. Physik*, 11, 203 (1953).

39) T. Namioka, M. Seya and T. Hayaishi: *Science of Light*, 17, 96 (1968).

全くさえぎった時のよみ R_0 、および I が受光されたときのよみ R' が必要で

$$d = \log_{10} I_0 / I = \log_{10} \frac{R - R_0}{R' - R_0}$$

で表わされる。 R_0 と R は一定で、普通それぞれ 0 および 100 になるようメータを調節し、時々チェックすればよい。したがって絶えず読み取る必要のあるのは R' だけである*。マイクロフォトメータの型は観測法により次のように分けられる。

1) 人間の眼を検知器とし、標準濃度板（灰色楔）の中で未知濃度と一致する濃度を探す。これは一種の零位法で、このような方法に対し人間の眼は非常に鋭敏で、濃度 0 から 8~10 という高いところまで判定できる。

2) しかし人間の眼は疲れやすいから、光電的検知器におきかえて零位を検出する方法が今日では普及している。一つの光源からの光を光束分割セクターで二つに分け、一方には乾板 (P) を、他方には灰色楔 (G) をおく。両光束をまとめて一つの受光器に入れ、半週期は P を通った光が、他の半週期は G を通った光が入る。サーボ機構により両光束からの信号の差が零になるまで G を動かし、この G の移動量を記録させる、これは第 2 講における複光束単検出器光学的零位方式にあたり、 S/N 比がすぐれているので濃度の高いところまで測定できる。しかし光学的な調整の良否、灰色くさびの濃度および移動機構の精度に支配される。そこでブリッジ回路を用いた電氣的零位方式を採用したものもある。

3) 乾板の透過率、あるいは濃度に比例したメータのふれを直接読むか、自動記録させる型が広く用いられている。第 2 講によれば単光束出力直接記録方式に属する。

分光光度計から分光器を取り除けば光度計が残るはずである。マイクロフォトメータとは分光光度計（赤外型）の試料の位置に写真乾板をおき、必要な微小部分だけを照らすために光束をしばりスリットを通して乾板を照射し、分光器の代わりに投影レンズとスリットをおいて受光器につなげたものと考えられる。（Fig. 22 参照）この観点に立つと第 2 講に述べられている分光光度計に関する種々の読取方式がすべてマイクロフォトメータにもあり得るわけであるが、寡聞な筆者はそれほど多種類のものを知らない。前述の 2) および 3) に属するもののうちから、二、三の例をとってマイクロフォトメータ特有の事項のみを述べたい。信号の伝達、測定精度などに関することは第 2 講によくまとめられているし、波長依存の部分を取り除けば、そのまま光度計に適用できるので参照

* 黒度の本来の定義はこの時の $(R - R')$ であった。

Fig. 22. ミクロフォトメータの光学系

されたい。

マイクロフォトメータで特に問題になるものに $S-V$ 効果、正確には発見者の名前をとって **Schwarzschild-Villiger** 効果といわれるものがある。乾板の照射面積が測光すべき面積よりも広いと、銀粒子での散乱光、レンズ面での反射光等が受光器に入り、測光部の濃度が実際より低く現われる。しかも乾板の粒子性、測光部附近の状況によって異なり、かなりの誤差を生じる。これを避けるため測光部のみを細いスリット (30~50 μ) で照らし、周囲は受光器に感じない色（赤色）の光で照らし、測光位置を知る工夫がしてあるものもある。

Fig. 22 は前述の 3) の型に属するマイクロフォトメータの光学系である。普通乾板はピッチ 1mm のねじで動き、これをモータで送る。記録紙は別のモータで送ってスペクトルをかかせているが、乾板の移動量を周期的にマークするものもある。この型のものは取り扱いが簡便で長時間無人運転も可能である。国産では理学電機および島津製作所がこの型のものを種々造っており、分光分析に便利な装置をもったものもある。一方 2) の型に属するものは、国産ではナルミ商会のものがあるが、英国の **Joyce, Loeb** 社のものは次のような特徴がある。先ず種々の灰色楔およびフィルターを用意して最高濃度 6D までを細かく測れる。また乾板の移動には送りねじを用いず、記録紙のペンの横軸は乾板の移動と連動させ、腕の長さの比を選んで倍率を変えられる。また第二のサーボ機構により濃度に応じて乾板の送り速度を加減し、測定時間の短縮を図っている。さらに最近は出力を直ちに電算機に入れてデータ処理するための附属品もふえている。

15. あとがき

講座ということなので、なるべく全般にわたって述べなければならぬと考えたため、各項目について羅列的の記録になってしまったことをお詫びする。筆者の目についた文献の中でなるべく最近のものを挙げたつもりであるから、これらを参考にして補って頂きたい。

分光分析に関係する測光については他の適任者にゆずり、ここでは触れなかった。筆者の視野が狭く、足りない点はお教え頂ければ幸いである。